

JAPAN GROUP. 1377  
LASS. 423  
RDED

②日本分類  
15 B 21  
15 B 22  
3(7) B 611  
3(7) A 1

日本国特許( )

⑩特許公報

⑪特許出願公告

昭45-13446

⑭公告 昭和45年(1970)5月15日

発明の数 1

(全4頁)

⑨NO, NO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> を不純物として含有する粗製  
亜酸化窒素の精製法

⑫特 願 昭41-68964

2  
化窒素を製造する際、常法により完全に除去でき  
ることは勿論である。

亜酸化窒素の精製に関してはP Bレポート  
5.5.5-2.9及び日本特許第219225号がある。

35920R. B5-E18-J1. SHODEN:31-10-44  
JA66-868964. R20  
SHOWA DENKO KK.  
(15-05-70).  
PURIFICATION OF NITROUS OXIDE GAS. J6A.

Containing nitrogen monoxide, nitrogen dioxide and carbon dioxide as impurities, is effected by washing the crude gas with aqueous caustic soda solution or aqueous caustic potash solution, and then washing the gas with an aqueous mixture of caustic soda or caustic potash and potassium permanganate. The amount of permanganate consists of the amount of that used as an oxidizer for oxidizing nitrogen monoxide to nitrogen dioxide and the amount of that used as a catalyst for absorbing the impurities.

The product gas is usable medically.

Example  
A nitrous oxide feed gas was washed with an aqueous caustic soda solution in a first tower, and next, with an aqueous solution of caustic soda and potassium permanganate in a second tower. The gas thus washed was compressed to 60 kg/cm<sup>2</sup> and cooled at a temperature of -10°C in a liquifying separator

to produce highly pure nitrous oxide liquid. The oxygen and nitrogen gas contained in the washed gas was discharged from the separator.

Process details  
Material gas: nitrous oxide by-product gas, washing tower; 280 mm dia x 5000 m.m.h. 1" raschig rings of ceramic flow rate of gas, 2.0 Nm<sup>3</sup>/hr. flow rate of washing solution, 1 m<sup>3</sup>/hr. temperature 30°C. concentration of washing solution, caustic soda 4%, potassium permanganate 2%.

Composition	Feed gas	At outlet of first tower	At outlet of second tower	At outlet of separator
N <sub>2</sub> O	85%	91%	92.4%	99.5%
NO	3	1	0.00005	-
NO <sub>2</sub>	3	1	0.00000	-
CO <sub>2</sub>	3	0.001	0.00000	-
Air	6	7	7.6	0.5

(35920R)

発明の詳細な説明

亜酸化窒素の製法にはアンモニア酸化法、硝酸分解法、更に副生成物として生成する亜酸化窒素より製造する方法などがある。何れの場合も同時に存在する他のガス、特に亜酸化窒素以外の窒素化合物を除去することが要求されている。

本発明は一酸化窒素、二酸化窒素、二酸化炭素を不純物として含有する粗製亜酸化窒素を精製して高純度の亜酸化窒素をうる方法に関するものである。本発明の方法によれば、一酸化窒素、二酸化窒素の含有量が数PPMから10%程度の粗製亜酸化窒素を医薬用として使用できる高純度の亜酸化窒素にまで精製することができるのである。尚粗製亜酸化窒素の不純物として前述の一酸化窒素、二酸化窒素、二酸化炭素の外に更に酸素、窒素が含まれていても、最終工程で液化高純度亜酸

カリウム混合水溶液にて残存する二酸化窒素、一酸化窒素を吸収せしめて高純度亜酸化窒素をうることに關するものである。

前述のP Bレポート記載の方法も苛性ソーダ、過マンガン酸カリウム混合水溶液を使用しているが、この場合過マンガン酸カリウムは一酸化窒素の二酸化窒素への酸化剤としてのみ働き、二酸化窒素が苛性ソーダと反応するものと考えられ、そのため最後に硫酸洗浄塔をもうけて残存するとみられる二酸化窒素の吸収を行つている。

このため、この場合の苛性ソーダ、過マンガン酸カリウム混合水溶液中の過マンガン酸カリウムは一酸化窒素の二酸化窒素への酸化に必要なのみが存在している。

然し乍ら、本発明者は前述のアルカリ水溶液、過マンガン酸カリウム混合水溶液の一酸化窒素、

二酸化窒素に対する吸収機能につき種々実験研究の結果、過マンガン酸カリウムは一酸化窒素がアルカリ水溶液に吸収される触媒として働く事実を解明し、P Bレポート報告の如く硫酸洗浄塔をおかずアルカリ水溶液洗浄とNOの酸化と触媒として働くに必要な量の過マンガン酸カリウムを含む過マンガン酸カリウム、アルカリ、混合水溶液洗浄の二つの工程にて一酸化窒素、二酸化窒素が数PPMから10%程度含む粗亜酸化窒素より充分目的とする高純度の亜酸化窒素を得ることを見出した。

※ 次に過マンガン酸カリウムが触媒として働く事実について説明する。まず一酸化窒素、二酸化窒素をアルカリ水溶液のみで洗浄した場合と、過マンガン酸カリウム、アルカリ混合水溶液で洗浄した場合の実験例を示す。

## 実施例 1

装置 充填塔 50mmφ×700mmh  
 充填物 6×6×1mm ガラスラシヒリ  
 NG  
 ガス量 10ℓ/min 温度 30℃

	(1)	(2)	(3)
吸 収 液	4% NaOH 2% KMnO <sub>4</sub>	"	8% NaOH
入 口 ガ ス 濃 度	NO <sub>2</sub> 3%	NO 3%	NO <sub>2</sub> 3%
出 口	0.1 PPM	0.5 PPM	1%
KGa	233	204	203
KMnO <sub>4</sub> の濃度変化	変 化 な し	K <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub> に還元された	

## 実験例 2

装置 気泡塔 70mmφ×650mmh  
 ガス噴射板 50mmφ グラスファイル

ター  
 ガス流量 10ℓ/min 温度 30℃

	(4)	(5)	(6)
吸 収 液	4% KOH 2% KMnO <sub>4</sub>	4% KOH 2% KMnO <sub>4</sub>	8% KOH
入 口 ガ ス 濃 度	NO <sub>2</sub> 3%	NO 3%	NO <sub>2</sub> 3%
出 口	0.05 PPM	0.1 PPM	1%
KGa	375	303	264
KMnO <sub>4</sub> の濃度変化	変 化 な し	KMnO <sub>4</sub> は K <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub> に還元された	

従来定説とされていた如く過マンガン酸カリウムが一酸化窒素を二酸化窒素へと酸化する酸化剤としてのみ働くのであれば、(1)と(3)或いは(4)と(6)のKGaを比較すれば同等もしくは(3)、(6)の方が大きくなければならない。然るに(1)、(4)はそれぞれ(3)、(6)の10倍以上であり、又過マンガン酸カリウムの濃度に変化がないことは、過マンガン酸カリウムが触媒としての作用を有することを示すものである。更に一酸化窒素についても(2)と(3)並びに(4)と(5)とを比較すれば全く同様なことが云える。

第1図は二酸化窒素を過マンガン酸カリウム、

苛性ソーダ混合水溶液に吸収させた場合のK G a (物質移動容量係数)を示す線図で、苛性ソーダの濃度4%、二酸化窒素濃度1.0~1.3%、ガス流量1.2/分に固定した場合の過マンガン酸カリウムの濃度の変化と、K G aとの関係を示して、過マンガン酸カリウム濃度の増加と共にK G aは増大し、3%以上にその増大の傾向をまし、特に4%以上になると急激に増加する。即ち、実施例1、2及び第1図は過マンガン酸カリウムの触媒としての作用を示すものである。

次に本発明者の解明した理論を実際に適用した実施例を示す。

#### 実施例

第2図は実施例の工程図である。原料である粗亜酸化窒素ガス1は最初の塔2において苛性ソーダ水溶液3にて洗浄され、ついで次の塔4において過マンガン酸カリウム苛性ソーダ混合水溶液5にて洗浄される。過マンガン酸カリウム洗浄塔を※

※出たガス6は高圧圧縮器7により60kg/cm<sup>2</sup>に加压され、更に液化分離器8で-10℃に冷却され、液体の高純度亜酸化窒素9が得られる。尚過マンガン酸カリウム水溶液洗浄後も含有される酸素及び窒素10は気体のまま液化分離器より放出される。

次に本実施例の諸元を示す。

原料 副生亜酸化窒素ガス  
洗浄塔 充填塔 280mmφ×5000mm h  
充填物 1/2" 磁性ラジヒリング  
ガス流量 20N m<sup>3</sup>/H r  
洗浄液流量 1 m<sup>3</sup>/H r  
温度 30℃  
洗浄液濃度 苛性ソーダ水溶液8%  
苛性ソーダ過マンガン酸カリウム水溶液  
苛性ソーダ4%  
過マンガン酸カリウム2%

組 成	原 料 ガ ス	苛性ソーダ塔出口	苛性ソーダ、過マンガン酸カリウム塔出口	液 化 分 離 後
N <sub>2</sub> O	85%	91%	92.4%	99.5%
NO	3	1	0.00005	—
NO <sub>2</sub>	3	1	0.00000	—
CO <sub>2</sub>	3	0.001	0.00000	—
空 気	6	7	7.6	0.5

このようにして苛性ソーダ水溶液洗浄塔及び過マンガン酸カリウム、苛性ソーダ混合水溶液洗浄塔のみで充分、一酸化窒素、二酸化窒素、二酸化炭素を除去して高純度の亜酸化窒素をうる事ができたのである。

#### 特許請求の範囲

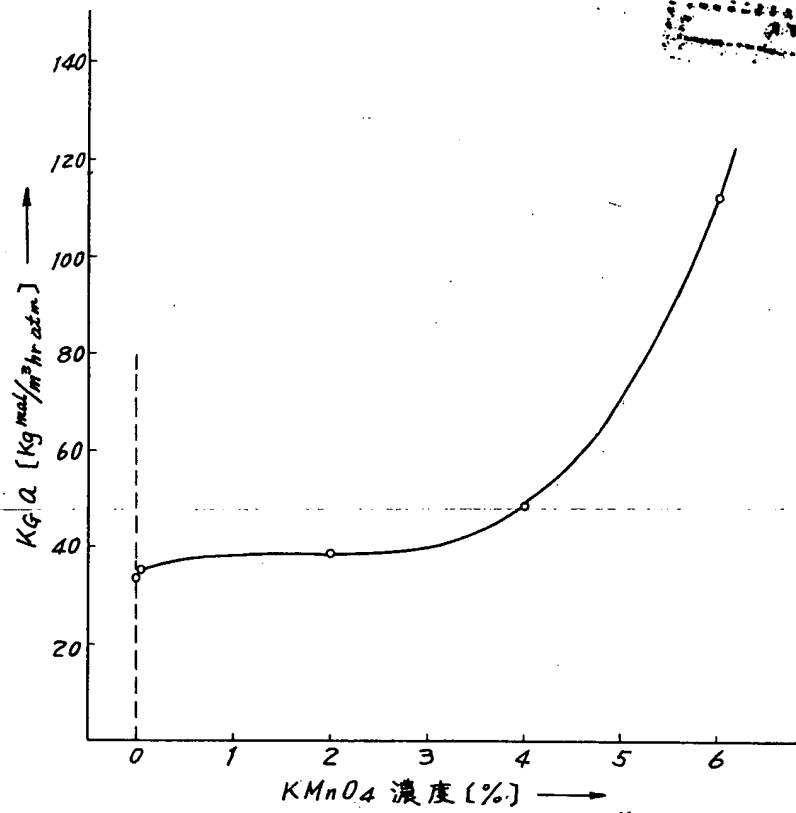
1 一酸化窒素、二酸化窒素、二酸化炭素を不純物として含有する粗製亜酸化窒素を精製するに当

り、前記不純混合ガスを苛性ソーダ水溶液又は苛性カリウム水溶液にて洗浄したる後、苛性ソーダ又は苛性カリウムと、一酸化窒素の二酸化窒素の酸化剤として必要な量と、アルカリ水溶液への吸収のための触媒として必要な量との合計の過マンガン酸カリウムを含むアルカリ、過マンガン酸カリウムの混合水溶液にて洗浄することを特徴とする亜酸化窒素精製法。

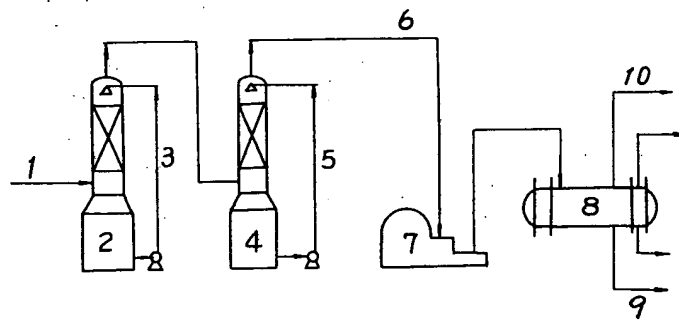
Best Available Copy

1970.

第1図



第2図



Best Available Copy